

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Союз Советских
Специалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

390070

Зависимое от авт. свидетельства № —

Заявлено 04.II.1971 (№ 1617963/23-4)

с присоединением заявки № —

Приоритет —

Опубликовано 11.VII.1973. Бюллетень № 30

Дата опубликования описания 28.XII.1973

М. Кл. С 07с 69/54
С 07с 135/00

УДК 547.391.1.07
(088.8)

Авторы
изобретения

Р. С. Бурмистрова и З. Г. Попова

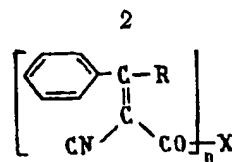
Заявитель

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИАНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

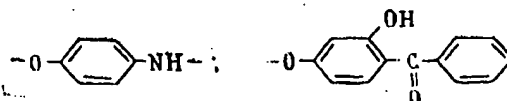
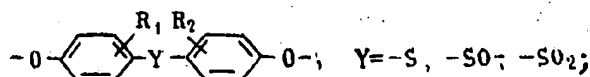
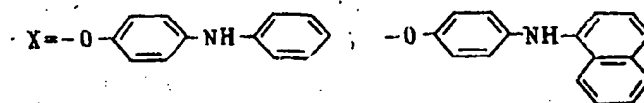
Изобретение относится к области получения различных полифункциональных соединений цианосодержащих производных акриловой кислоты.

Предложенный способ, как и полученные соединения, является новым.

Способ позволяет получать полифункциональные соединения общей формулы



где R — водород, алкил, арил, аралкил;



$n = 1, 2$, $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{Alk}$.

Описанные в литературе соединения этого класса являются эффективными светостабилизаторами полимерных материалов и получаютсся конденсацией кетонов или альдегидов с

эфирами циануксусной кислоты по Кновенгелю.

Полученные соединения, содержащие несколько функциональных групп, синтезировать по Кновенгелю практически невозможно.

Предложенный способ заключается в ацилировании оксиароматических соединений, содержащих —NH, —S, —SO₂, SO, CO-группы, хлорангидридом цианосодержащих производных акриловой кислоты в присутствии акцептора хлористого водорода при температуре 25—35°C и выдержкой при температуре 40—60°C и выделении продуктов известными методами.

Выход целевых продуктов составляет 75—85%, считая на соответствующий хлорангидрид.

Полученные соединения идентифицированы элементарным анализом и спектроскопическими методами.

Во всех соединениях отмечаются интенсивные полосы поглощения при 1730—1755 см⁻¹; 3370—3400 см⁻¹ и 2205—2215 см⁻¹, подтверждающие наличие сложноэфирной, вторичной аминной и цианогрупп.

Пример 1. Получение 4-анилинофенилового эфира α-циано-β,β-дифенилакрилоной кислоты.

В трехгорлую колбу с мешалкой, термометром и холодильником с хлоркальциевой трубкой загружают 1,85 г (0,01 г·моль) *п*-оксидифениламина, 20 мл абсолютного диоксана, 1,4 мл (0,01 г·моль) триэтиламина и добавляют при температуре 20—25°C хлорангидрид α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты.

После окончания прибавления хлорангидрида выдерживают при 40—45°C в течение 3 час и при 55—60°C в течение 1 час. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры отфильтровывают выпавшую солянокислую соль триэтиламина, а фильтрат выливают в 150 мл дистиллированной воды. Выпавшее масло быстро закристалливается при промывке 2%-ным раствором карбоната натрия и водой. Кристаллы отфильтровывают и сушат. Выход составляет 3,37 г (81% от теории, считая на хлорангидрид кислоты), т. пл. 151—152°C (из этанола).

Вычислено, %: С 80,77; Н 4,81; N 6,73.

C₂₈H₂₀N₂O₂.

Найдено, %: С 80,79; Н 4,73; N 6,74.

Продукт хорошо растворим в диоксане, бензоле, хлороформе, дихлорэтано, плохо растворим в этаноле, практически не растворим в гексане и воде.

ИКС: ν_{со} 1740 см⁻¹, ν_{нн} 3370 см⁻¹, ν_{сн} 2210 см⁻¹.

Пример 2. Получение 4-аминонафтилфенилового эфира α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты.

В условиях примера 1 из 2,35 г (0,01 г·моль) *п*-оксинеозина и 2,67 г (0,01 г·моль) хлорангидрида α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты в 20 мл абсолютного диоксана в присутствии 1,4 мл (0,01 г·моль) триэтиламина получают 3,63 г (77,8% от теории) 4-аминонафтилфенилового эфира α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты с т. пл. 159—160°C (из этанола).

Вычислено, %: С 82,3; Н 4,73; N 6,01.

C₃₂H₂₂N₂O₂.

Найдено, %: С 82,71; Н 4,78; N 6,58.

Растворимость продукта подобна предыдущему образцу.

ИКС: ν_{со} 1730 см⁻¹, ν_{нн} 3410 см⁻¹, ν_{сн} 2205 см⁻¹.

Пример 3. Получение продукта ацилирования *п*-аминофенола хлорангидридом α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты.

В условиях примера 1 из 0,545 г (0,005 г·моль) *п*-аминофенола, 2,67 г (0,01 г·моль) хлорангидрида α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты в 20 мл диоксана в присутствии 1,4 мл (0,01 г·моль) триэтиламина получают продукт ацилирования. Выход 2,72 г (80% от теории), т. пл. 238—239°C (из бензола).

Вычислено, %: С 79,8; Н 4,38; N 7,35.

C₃₈H₂₆N₃O₃.

Найдено, %: С 79,36; Н 4,55; N 7,73.

Продукт хорошо растворим в ацетоне, диоксане; плохо растворим в бензоле, практически не растворим в гексане и воде.

ИКС: ν_{со} 1750 см⁻¹, ν_{сн} 2215 см⁻¹.

Пример 4. Получение тиобис-(фенилового эфира α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты).

В трехгорлую колбу с мешалкой, термометром и холодильником с хлоркальциевой трубкой загружают 1,09 г (0,05 г·моль) 4,4-дифенилсульфида, 20 мл диоксана, 1,4 мл (0,01 г·моль) триэтиламина и при 20—25°C добавляют 2,67 г (0,01 г·моль) хлорангидрида α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты. После окончания прибавления хлорангидрида выдерживают в течение 2 час при 35—40°C, 2 час при 45—50°C и 1 час при 60°C. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры отфильтровывают выпавшую солянокислую соль триэтиламина. Фильтрат выливают в воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором карбоната натрия и водой до нейтральной реакции.

Выход 3,08 г (75% от теории, считая на хлорангидрид кислоты), т. пл. 180—182°C (из уксусной кислоты).

Вычислено, %: С 77,7; Н 4,12; N 4,12; S 4,71.

C₄₄H₂₈N₂SO₄.

Найдено, %: С 77,32; Н 3,97; N 4,01; S 4,35.

Продукт хорошо растворим в диоксане, плохо растворим в этаноле и уксусной кислоте; практически не растворим в воде и гексане.

ИКС: ν_{со} 1755 см⁻¹, ν_{сн} 2215 см⁻¹.

Пример 5. Получение тиобис-(3-метил-6-трет-бутилфенилового эфира α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты).

В условиях примера 4 из 1,79 г (0,005 г·моль) бис-(2-метил-5-трет-бутил-4-оксифенил)-сульфида и 2,67 г хлорангидрида α-циано-β,β-дифенилакриловой кислоты в 20 мл диоксана в присутствии 1,4 мл (0,01 г·моль) триэтиламина получают 2,91 г (71% от теории) продукта ацилирования, т. пл. 204—205°C (из

уксусной кислоты).

Вычислено, %: С 79,02; Н 5,85; N 3,4; S 3,9.

$C_{54}H_{38}N_2SO_4$.

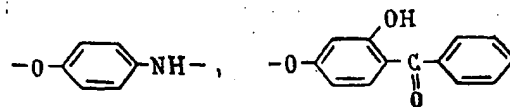
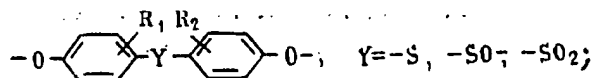
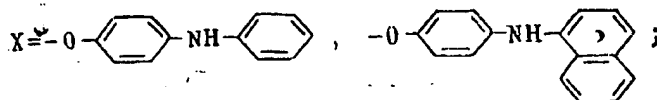
Найдено, %: С 78,66; Н 5,89; N 3,04; S 4,05.

Растворимость продукта подобна предыдущему образцу.

ИКС: ν_{CO} 1740 cm^{-1} , ν_{CN} 2205 cm^{-1} , ν_{CO} 1688 (амид I).

Пример 6. Получение 3-окси-4-бензоилфенилового эфира α -циано- β,β -дифенилакрило- 10
вой кислоты.

В условиях примера 4 из 2,15 г (0,01 г.моль) 2,4-диоксибензофенона и 2,67 г (0,01 г.моль) хлорангидрида α -циано- β,β -дифенилакриловой 15
кислоты в 20 мл диоксана в присутствии 1,4 мл (0,01 г.моль) триэтиламина получают 2,35 г (53% от теории) 3-окси-4-бензоилфенилового эфира α -циано- β,β -дифенилакриловой кислоты, т. пл. 138—139°C (из этанола).



$n=1, 2$, R_1 и R_2 — водород, алкил, отличаю-
щийся тем, что оксиароматические соединения,
содержащие $-\text{NH}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2$, CO -
группы, подвергают взаимодействию с хлор-
ангидридом цианосодержащих производных акри-
ловой кислоты в присутствии акцептора
хлористого водорода в среде органического

Вычислено, %: С 78,4; Н 4,28; N 3,15.

$C_{29}H_{19}NO_4$.

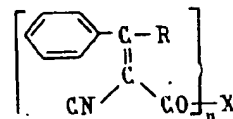
Найдено, %: С 78,3; Н 4,20; N 3,05.

Продукт хорошо растворим в большинстве
органических растворителей (диоксан, бензол,
дихлорэтан), плохо растворим в этаноле.

ИКС: ν_{CO} 1755 cm^{-1} , ν_{CN} 2210 cm^{-1} .

Предмет изобретения

1. Способ получения цианосодержащих про-
изводных акриловой кислоты общей формулы



где R — водород, алкил, арил или аралкил;

20. растворителя при нагревании с последующим
выделением целевого продукта известными
приемами.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что
процесс ведут при температуре 25—35°C с по-
следующей выдержкой при температуре 40—
60°C.

Составитель Л. Крюкова

Редактор Е. Хорина

Техред А. Камышникова

Корректор А. Степанова

Заказ 3301/5

Изд. № 1726

Тираж 523

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам изобретений и открытий
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2

WEST☐ **Generate Collection** **Print**

L1: Entry 33 of 34

File: DWPI

Dec 28, 1973

DERWENT-ACC-NO: 1974-56342V
DERWENT-WEEK: 197431
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aromatic esters of alpha-cyano-beta-beta-di phenyl acrylic acids - prepd by esterifying the corresp. hydroxy aromatic cpd. with a substd acrylic acid chloride

PATENT-ASSIGNEE: BURMISTROVA R S ET AL (BURMI)

PRIORITY-DATA: 1971SU-1617963 (February 4, 1971)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>SU 390070 A</u>	<u>December 28, 1973</u>		000	

INT-CL (IPC): C07C 69/54; C07C 135/00

ABSTRACTED-PUB-NO: SU 390070A
BASIC-ABSTRACT:

The title esters, general formula where R = H, alkyl, aryl, aralkyl, n = 1-3 and X is: (where Y = -S, -SO-, -SO₂, R₁ and R₂ = H, alkyl) are made by treating the corresp. hydroxyaromatic cpd. with the appropriate acid chloride in an organic solvent in the presence of a HCl acceptor, first at 25-35 degrees C, then at 40-60 degrees C. Similar materials, made by a Knoevenagel reaction inapplicable here, are light stabilisers for polymers. An example describes the prepn. of 4-anilinophenyl alpha-cyano-beta, beta-diphenylacrylate, by reacting together, in 20 ml dioxane/20-25 degrees C, 1.85 g (0.01 g mole) p-hydroxydiphenylamine, the appropriate substd. acylic acid chloride, plus 1.4 ml (0.01 g mole) Et₃N. When all the acid chloride has been added the temp. is raised to 40-45 degrees C/3 hrs. and 55-60 degrees C/1 hr, the products filtered, diluted with water, and filtered off, washed and dried, yield 3.37 g (81% on the acid chloride).

ABSTRACTED-PUB-NO: SU 390070A
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

DERWENT-CLASS: A60 E14
CPI-CODES: A01-D02; A01-D07; A01-D10; A08-A03; E10-A10; E10-A15;

EP. ESPACNET.COM

WEST

Generate Collection

Print

L1: Entry 33 of 34

File: DWPI

Dec 28, 1973

DERWENT-ACC-NO: 1974-56342V

DERWENT-WEEK: 197431

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aromatic esters of alpha-cyano-beta-beta-di phenyl acrylic acids - prepd by esterifying the corresp. hydroxy aromatic cpd. with a substd acrylic acid chloride

Standard Title Terms (1):

AROMATIC ALPHA CYANO BETA BETA DI PHENYL ACRYLIC ACID PREPARATION ESTERIFICATION
CORRESPOND HYDROXY AROMATIC COMPOUND SUBSTITUTE ACRYLIC ACID CHLORIDE